

ULTRAVIOLET-CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2110121

Publication date: 1990-04-23

Inventor: AOKI HISASHI; SATO NAOMI; OBA TOSHIO

Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO

Classification:

- international: C08F2/48; C08F20/10; C08F30/02; C08F30/08; C08F220/20; C08F230/02; C08F230/08; C08F290/00; C08F299/08; C08F2/46; C08F20/00; C08F30/00; C08F220/00; C08F230/00; C08F290/00; C08F299/00; (IPC1-7): C08F2/48; C08F220/20; C08F230/02; C08F230/08; C08F299/08

- European:

Application number: JP19880262363 19881018

Priority number(s): JP19880262363 19881018

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2110121

PURPOSE: To obtain the title compsn. with good adhesiveness to a base material by compounding an organopolysiloxane contg. an acrylic functional group and a phenyl group, a polyacrylate, a phosphorus-contg. acrylic monomer and a photopolymn. initiator. **CONSTITUTION:** An ultraviolet-curable compsn. is prepd. by compounding 100 pts.wt. acrylic functional organopolysiloxane (A) contg. one or more units of formula I [wherein R<1> is H or CH₃; R<2> is a 1-12C (substd.) divalent hydrocarbon group; R<3> is a 1-12C (substd.) monovalent hydrocarbon group; a is 0, 1 or 2] and one or more phenyl group-contg. siloxane units, 0-900 pts.wt. poly(meth) acrylate (B) of formula II (wherein R<4> is a polyhydric residue contg. OH groups each bound to a different C atom or an ester residue constituted of a polyhydric alcohol and a polybasic acid; R<5> is H or CH₃; b is 1-6), 0.1-50 pts.wt. phosphorus- contg. acrylic monomer of formula III (wherein R<6> is H or CH₃; m is 1-10; n is 0 or 1; x is 1 or 2) and 0.1-100 pts.wt. photopolymn. initiator.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平2-110121

⑤ Int.Cl.⁵

C 08 F 299/08
 // C 08 F 2/48
 220/20
 230/02
 230/08

識別記号

MRY
 MDH
 MMV
 MNS
 MNU

庁内整理番号

7445-4 J
 8215-4 J
 8620-4 J
 8620-4 J
 8620-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)4月23日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 紫外線硬化性組成物

⑯ 特 願 昭63-262363

⑰ 出 願 昭63(1988)10月18日

⑱ 発 明 者 青 木 寿 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
 シリコン電子材料技術研究所内
 ⑱ 発 明 者 佐 藤 尚 己 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
 シリコン電子材料技術研究所内
 ⑱ 発 明 者 大 庭 敏 夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
 シリコン電子材料技術研究所内
 ⑲ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 山本 充一 外1名

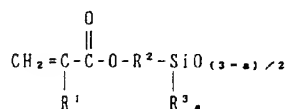
明 細 書

1. 発明の名称

紫外線硬化性組成物

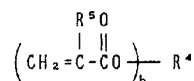
2. 特許請求の範囲

1. (A) 1分子中に下記一般式



(式中、R¹は水素原子又はメチル基、R²は炭素数1～12の非置換又は置換二価炭化水素基、R³は炭素数1～12の非置換又は置換一価炭化水素基、aは0、1または2である)で示される単位及びフェニル基含有シロキサン単位をそれぞれ少なくとも1個含有するアクリル官能性オルガノポリシロキサン 100 重量部

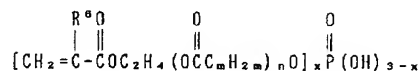
(B) 下記一般式

(式中、R⁴は異なる炭素原子に結合したアルコー

ル性ヒドロキシ基を含む有機多価アルコールの残基、又は多価アルコールと多塩基酸とで構成されるエステルの残基を示し、R⁶は水素原子又はメチル基であり、bは1～6の整数である)で示されるポリアクリレート又はポリメタクリレート

0～900 重量部

(C) 下記一般式



(式中、R⁶は水素原子又はメチル基、mは1～10の整数、nは0又は1、xは1又は2)で示される含有アクリルモノマー 0.1～50 重量部及び

(D) 光重合開始剤

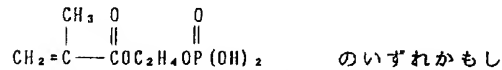
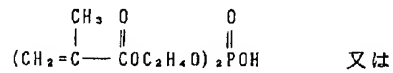
0.1～100 重量部

からなることを特徴とする紫外線硬化性組成物。

2. (B) 成分のポリアクリレート又はポリメタクリレートがジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート又はトリメチロー

ルプロバントリメタクリレートから選ばれる一種又は二種以上である請求項1記載の紫外線硬化性組成物。

3. (C) 成分の含有アクリルモノマーが



くは混合物である請求項1記載の紫外線硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシリコン系の硬化性組成物に係り、特に、基材に対して密着性（接着性）の良好な紫外線硬化性組成物に関するものである。

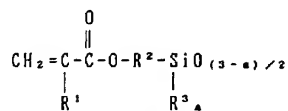
(従来技術)

これまでに、シリコン系紫外線硬化性組成物特に被覆材組成物がいくつか提案されており、例えば特公昭53-36515号公報には光重合性を有する有機基が二価の炭化水素基又はハロゲン化炭化水

素を有するオルガノポリシロキサン、ポリアクリレート及び含有アクリルモノマーを主成分とする組成物によれば目的を達成する可能性があることを見出し、さらに研究を重ねて本発明を完成したのである。

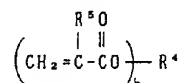
本発明の硬化性組成物は

(A) 1分子中に下記一般式



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は炭素数1～12の非置換又は置換二価炭化水素基、 R^3 は炭素数1～12の非置換又は置換一価炭化水素基、 a は0、1または2である)で示される単位及びフェニル基含有シロキサン単位をそれぞれ少なくとも1個含有するアクリル官能性オルガノポリシロキサン 100 重量部

(B) 下記一般式



素基を介してけい素原子に結合している構造を含有するオルガノポリシロキサンの組成物が記載され、特開昭61-111330号公報には光重合性不飽和有機基を有するオルガノポリシロキサンの組成物が記載されているが、しかし、いずれも基材特に金属やガラスあるいはプラスチックに対する密着性（接着性）についての配慮が充分とはいえず、その改良が望まれていた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、紫外線照射により短時間で硬化し、ガラスや金属あるいはプラスチック等の基材に対し密着性（接着性）が良好であるとともに、保護コーティング剤として使用した場合、耐表面損傷性、防錆性、耐溶剤性、耐久性に優れた硬化物を与えるシリコン系の組成物を提供するためになされたものである。

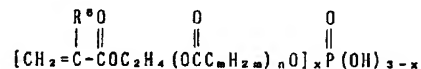
(課題を解決するための手段)

本発明の紫外線硬化性組成物は上記の課題を解決した新規な組成物であり、本発明者らが鋭意研究の結果、アクリル性官能基とフェニル基の両者

(式中、 R^* は異なる炭素原子に結合したアルコール性ヒドロキシ基を含む有機多価アルコールの残基、又は多価アルコールと多塩基酸とで構成されるエステルの残基を示し、 R^* は水素原子又はメチル基であり、 b は1～6の整数である)で示されるポリアクリレート又はポリメタクリレート

0～900 重量部

(C) 下記一般式

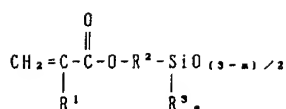


(式中、 R^* は水素原子又はメチル基、 m は1～10の整数、 n は0又は1、 x は1又は2)で示される含有アクリルモノマー 0.1～50 重量部及び

(D) 光重合開始剤 0.1～100 重量部からなることを特徴とするものである。

次に、上記(A)～(D)の各成分について説明する。

(A) 成分はオルガノポリシロキサンを組成物に導入するためのものであり、前記した一般式



(R^1 、 R^2 、 R^3 及び a は前記に同じ)で示される単位及びフェニル基含有シロキサン単位を1分子中にそれぞれ少なくとも1個含有するオルガノポリシロキサンであれば、分子量や分子構造について特に限定されるものではないが、無溶剤型とするためにはこのオルガノポリシロキサンの粘度が約1万センチポイズ以下であることが好ましい。

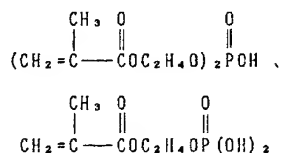
なお、高粘度のものについては必要に応じて溶剤を用いればよく、これによって本発明の組成物の効果が減退することはない。この溶剤としては例えばトルエン、キシレン、1,1,1-トリクロロエタン、 n -ブタノールがあげられる。

(B)成分は硬化後の組成物の耐表面損傷性や強度を向上させるためのものであり、公知のものを用いればよいが、具体的にはジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアク

リレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが例示される。

この(B)成分は多過ぎると硬化物の可とう性や耐久性を損なう結果となるので(A)成分100重量部に対し0～900重量部とされるものである。

(C)成分は本発明の組成物から得られる硬化物の基材に対する密着性(接着性)を向上させるためのものであり、特に金属やガラスあるいはプラスチックに対して有効である。これには公知のものを用いればよいが、具体的には



などが例示される。

この(C)成分が少な過ぎると密着性(接着性)が向上せず、多過ぎると硬化性を損なう結果となるので、(A)成分100重量部に対し0.1～50重量部とされる。

(D)成分は本発明の組成物を紫外線照射により硬化させるために必要なものであり、公知のものが用いられるが、具体的にはアセトフェノン、ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4-ジメチルキシベンゾフェノン、4-メチルアセトフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイントリアルキルシリルエーテルなどが例示される。

この(D)成分が少な過ぎると紫外線照射による硬化性が損なわれ、多過ぎると硬化物の強度が低下し、経済的でもないので、(A)成分100重量部に対し0.1～100重量部とされる。

上記(A)～(D)成分以外にも、必要に応じて前記の溶剤を用いることができるほか、その他の成分、例えば、顔料、染料、酸化防止剤、安定剤についても、本発明の目的を損なわない限り、必要に応じて添加することができる。

本発明の紫外線硬化性組成物は、上記した各成分を公知の方法及び装置により均一に混合すれば得ることができ、方法及び装置について特に制限はない。

本発明の紫外線硬化性組成物を基材に塗布するには、ナイフコーター、ロールコーター等のコーターを用いる方法や、スプレー、浸漬による方法等、公知の方法を用いることができる。又、溶剤を用いる場合には公知の乾燥装置を使えばよい。

紫外線照射による硬化は、例えば公知の高圧水銀ランプを用い、通常の照射条件下に容易に行うことができる。

本発明の紫外線硬化性組成物を保護コーティングとして用いる場合には、硬化被膜の厚さは約1 μm ～1mm程度とすればよく、通常この範囲で目的を達することができる。

(発明の効果)

本発明の紫外線硬化性組成物は紫外線照射により短時間で硬化し、これにより得られた硬化物は金属(特に鉄やアルミニウム)やガラスあるいはプラスチックに対して密着性(接着性)が良好であるとともに、優れた耐表面損傷性、防錆性、耐溶剤性、耐久性を有するという工業的に有利なものである。

特に、基材に対するシリコン系の紫外線硬化性組成物の優れた密着性（接着性）は本発明によってはじめて実現されたのである。

(実施例)

実施例 1

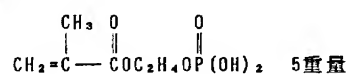
1ℓの四つ口フラスコにγ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン 218g（1モル）、フェニルトリメトキシシラン 297g（1.5モル）及びジメチルジメトキシシラン 300g（2.5モル）を仕込み、塩酸0.2重量%含有の水 124.2g

（6.9モル）を滴下した。発熱反応のため反応器内を25～30℃に保持すべく冷却を行い、滴下後昇温し、70℃で生成するメタノールをエステルアダプターで反応系外に除去し、内温が90℃に到達後冷却し、水洗にて廃酸分離し、さらにストリップにより低留分を除去し、反応生成物としてアクリル官能性オルガノポリシロキサン〔I〕540g（収率94%）を得た。このアクリル官能性オルガノポリシロキサン〔I〕は粘度1845センチストークス（25℃）、屈折率 $n_D^{25} = 1.4811$ であった。

密着性は、ゴバン目試験でいずれも 0/100で不良であった。

実施例 2

実施例 1 で得られたアクリル官能性オルガノポリシロキサン〔I〕50重量部、多官能性アクリル樹脂〔東亜合成化学工業製、商品名アロニックス M 8060〕50重量部、ベンゾインイソブチルエーテル 10 重量部、

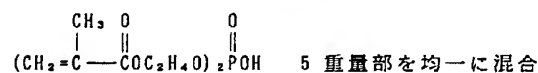


部を均一に混合し、みがき鋼板上に厚さ約 20 μm にコーティング後、実施例 1 と同様にして紫外線を照射して硬化させた。

硬化被膜の表面硬度は鉛筆硬度 3H と硬いものであり、みがき鋼板への密着性はゴバン目試験で 100/100と優れていた。

このものにクロスカットを入れ50℃で72時間5%の塩水噴霧試験の結果、未処理のみがき鋼板は全面に錆が発生するのに比べ、上記コーティング物は全く錆が発生せず優れた防錆効果が認められた。

このようにして得られたアクリル官能性オルガノポリシロキサン〔I〕を 100重量部、ベンゾインイソブチルエーテル 4重量部、



部を均一に混合し、鉄、アルミニウム及びガラス板上にそれぞれ厚さ約50μmにコーティング後、80W/cmの高圧水銀ランプの点灯下、ランプ直下距離 8cmの位置において 5m/min の速度で通過させて組成物を硬化させた。

鉄、アルミニウム及びガラス板への密着性はゴバン目試験で 100/100と優れていた。

また、アルミ皿上で約 5mmの厚膜でも上記条件で上記組成物は深部まで充分硬化し、硬化物の表面硬度は鉛筆硬度で H～2Hであり、アルミ皿との密着性（接着性）も良好であった。

比較のために $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{POH}$ を添加しないで前記と同様の硬化条件下50μmの厚さで鉄、アルミニウム及びガラス板上で硬化させたものの

比較のために $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{OP}(\text{OH})_2$ を添加しない場合について上記と同様にして得たコーティング物のゴバン目試験を行ったが、結果は 0/100と密着性に劣るものであり、塩水噴霧試験においても膜の剝離及び錆の発生が認められた。

実施例 3

1ℓの四つ口フラスコにγ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン43.6g（0.2モル）、フェニルトリメトキシシラン118.8g（0.6モル）、ジメチルジメトキシシラン72g（0.6モル）及びジフェニルジメトキシシラン146.4g（0.6モル）を仕込み、塩酸0.2重量%含有の水41.4g（2.3モル）を滴下した後、昇温して70℃で生成するメタノールをエステルアダプターで反応系外に除去した。内温が90℃に到達した後に冷却し、水洗にて廃酸分離し、さらにストリップにより低留分を除去し反応生成物としてアクリル官能性オルガノポリシロキサン〔II〕270g（収率97%）を得た。このアクリル官能性オルガノポリシロキサン〔II〕は

粘度18400 センチストークス(25℃)、屈折率
 $n_D^{25}=1.5542$ であった。

このアクリル官能性オルガノポリシロキサン
 [II] 100重量部、アロニックスM8060(前出)
 900重量部、アセトフェノン30重量部、

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ | \quad \quad || \quad \quad \quad || \\ (\text{CH}_2=\text{C}-\text{COC}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{POH} \end{array}$$
 5重量部を均一混合後、
 アクリル樹脂板に厚さ約30 μm にコーティングし
 実施例1と同様に紫外線を照射して硬化させた。

硬化被膜の鉛筆硬度は4Hと硬いものであった
 が、90度の屈曲試験においてクラック、ハガレを
 発生せず、可とう性に優れたものであった。

このものをトルエン、酢酸エチル、塩化メチレ
 ン等の溶剤に室温で24時間浸漬したが、ハガレ、
 フクレ等を発生せず、アクリル樹脂板の保護コー
 ティング剤として耐溶剤性の良いものであった。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人・弁理士 山本 亮

〃 〃 荒井 鐘

